

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06283207 A**

(43) Date of publication of application: **07 . 10 . 94**

(51) Int. Cl

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58

(21) Application number: **05090432**

(22) Date of filing: **26 . 03 . 93**

(71) Applicant: **NIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>**

(72) Inventor: **OKADA SHIGETO
OTSUKA HIDEAKI
ARAI SO
SHIBATA MASASHI
ICHIMURA MASAHIRO**

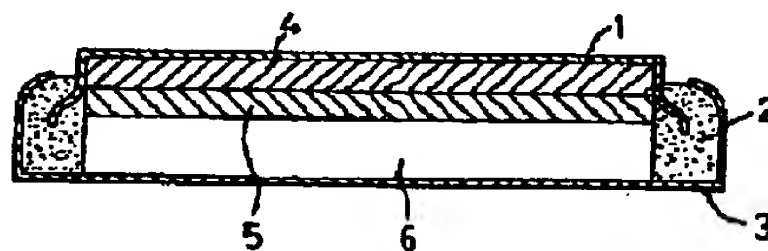
(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To form a lithium battery, which has a large reversible capacity, a small size and a high energy density, at a low cost.

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolyte battery contains material represented by a composition formula FePO_4 as positive electrode active material 6, alkali metal or its compound as negative electrode active material 4 and material, which is chemically stable to the positive electrode active material and the negative electrode active material and can move to allow alkali metal ions to electrochemically react with the positive electrode active material or the negative electrode active material, as electrolytic material.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-283207

(43)公開日 平成6年(1994)10月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
4/02	C			
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

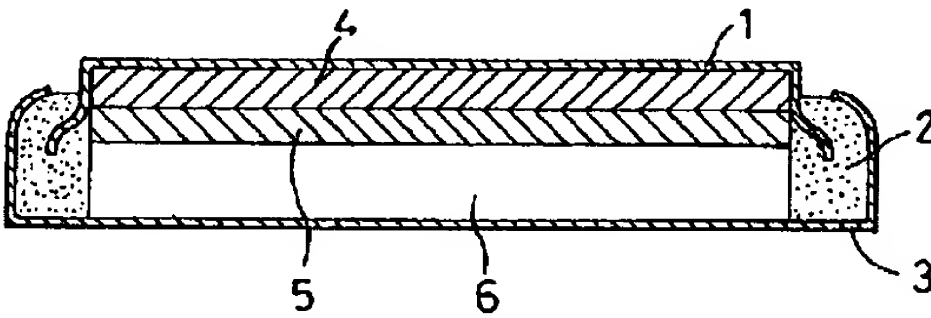
(21)出願番号	特願平5-90432	(71)出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号
(22)出願日	平成5年(1993)3月26日	(72)発明者	岡田 重人 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(72)発明者	大塚 秀昭 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(72)発明者	荒井 創 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(74)代理人	弁理士 高山 敏夫 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質電池

(57)【要約】

【目的】 可逆容量の大きな小型高エネルギー密度のリチウム電池を低コストで構成することを目的とする。

【構成】 組成式、 FePO_4 で表される物質を正極活物質6として含み、アルカリ金属またはその化合物を負極活物質4とし、正極活物質および負極活物質に対して化学的に安定であり、かつアルカリ金属イオンが正極活物質あるいは負極活物質に電気化学反応をするための移動を行いうる物質を電解質物質とした非水電解質電池。



- 1 --- 封口板
- 2 --- カスケット
- 3 --- 正極ケース
- 4 --- リチウム負極
- 5 --- セパレータ
- 6 --- 正極合剤ペレット

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 FePO_4 で与えられる化合物を正極活物質とし、リチウムその他のアルカリ金属またはその化合物を負極活物質とし、前記正極活物質及び、前記負極活物質に対して化学的に安定であり、且つアルカリ金属イオンが前記正極活物質あるいは前記負極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質としたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 請求項1において正極活物質である FePO_4 は、 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を熱分解することにより得られた無水晶であることを特徴とする非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解質電池、さらに詳細には充放電可能な非水電解質二次電池に関し、特に正極活物質の改良に関わり、電池の充放電容量の増加を目的とするものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム等のアルカリ金属およびその合金や化合物を負極活物質とする非水電解質電池は、負極金属イオンの正極活物質へのインサージョンもしくはインターカレーション反応によって、その大放電容量と可充電性を両立させている。従来から、リチウムを負極活物質として用いる二次電池としては、リチウムに対しインターカレーションホストとなりうる V_2O_5 や LiCoO_2 や LiNiO_2 などの層状もしくはトンネル状酸化物を正極に用いた電池が提案されているが、これらの金属酸化物は、コストの点で実用上難点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記現状の問題点を改善するために提案されたもので、その目的は、小型で充放電特性に優れた電池特性を持つ非水電解質電池を低コストで提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は組成式 FePO_4 で与えられる化合物を正極活物質とし、リチウムその他のアルカリ金属またはその化合物を負極活物質とし、前記正極活物質及び、前記負極活物質に対して化学的に安定であり、且つアルカリ金属イオンが前記正極活物質あるいは前記負極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質としたことを特徴とする非水電解質電池を発明の要旨とするものである。

【0005】

【作用】本発明の鉄化合物である正極活物質は、既知4V級高電圧正極の中でも最も安価なMn酸化物である LiMn_2O_4 に比べてもさらに半分以下の低コストを可能とするものである。

【0006】

【実施例】次に本発明の実施例について説明する。本発明では FePO_4 は、 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を熱処理して得た。熱分析の結果を図1に示す。図1の熱重量分析の結果から、市販 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 試薬より結晶水を完全に除去するためには少なくとも 250°C 以上の熱処理が必要であることがわかる。曲線Aは重量の減少、曲線Bは発熱又は吸熱を示す。また、室温および 250°C 、 550°C 、 600°C 、 750°C 各温度での24時間熱処理品のX線回折結果を図2に示す。 250°C で熱処理した試料は非晶質であり、 $550^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ で熱処理した試料は六方晶である。この正極活物質を用いて正極を形成するには、 FePO_4 化合物粉末とポリテトラフルオロエチレンのような結着剤粉末との混合物をニッケル、ステンレス等の支持体上に圧着成形する。あるいは、かかる混合物粉末に導電性を付与するため熱分解黒鉛やアセチレンブラックのような導電性粉末を混合し、これに更にポリテトラフルオロエチレンのような結着剤粉末を所要に応じて加え、この混合物を金属容器に入れ、あるいは前述の混合物をニッケル、ステンレス等の支持体に圧着成形する等の手段によって形成される。負極活物質であるリチウムは一般のリチウム電池のそれと同様にシート状として、またはそのシートをニッケル、ステンレス等の導電体網に圧着して負極として形成される。また負極活物質としては、リチウム以外にリチウム合金やリチウム化合物、その他ナトリウム、カリウム等、従来公知のものが使用できる。電解質としては、例えばジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、メチルホルメート、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ブチロラクトン、ジメチルフォルムアミドなどの有機溶媒に、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 などのルイス酸を溶解した非水電解質溶液が使用できる。更に、セパレータ、構造材料（電池ケース等）などの他の要素についても従来公知の各種材料が使用でき、特に制限はない。以下実施例によって本発明の方法を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。なお、実施例において電池の作製及び測定はアルゴン雰囲気下のドライボックス中で行った。

【0007】【実施例1】図3は本発明による電池の一具体例であるコイン型電池の断面図であり、図中1はステンレス製封口板、2はポリプロピレン製ガスケット、3はステンレス製正極ケース、4はリチウム負極、5はポリプロピレン製微孔性セパレータ、6は正極合剤ペレットを示す。正極活物質は、 $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を 250°C で36時間熱処理して FePO_4 を無水化したものを用いた。得られた無水 FePO_4 を導電剤（アセチレンブラック粉末）、結着剤（ポリテトラフルオロエチレン）と共に、70：25：5の重量比で混合の上、ロール成形し、正極合剤ペレット6（厚さ0.5mm、直

径17mm, 200mg/cell)とした。まず、封口板1上に金属リチウム負極4を加圧配置したものを、ガスケット2の凹部に挿入し、金属リチウム負極4の上にセパレータ5、正極合剤ペレット6の順序に配置し、電解液としてプロピレンカーボネート(PC)と2-ジメトキシエタン(DME)の等容積混合溶媒にLiClO₄を溶解させた1規定溶液をそれぞれ適量注入して含浸させた後に、正極ケース3をかぶせてかしめることにより、厚さ2mm, 直径23mmのコイン型電池を作製した。実施例1のリチウム2次電池について、0.5mA/cm²の放電電流密度で4.5V>1Vの電圧規制下の充放電試験を行ったところ、図4に示す良好な特性図を得、可逆的に充放電できることがわかった。図4において、縦軸にセル電圧、横軸に充放電時間を取り、右下りの曲線は放電、右上りの曲線は充電状態を示す。

【0008】【比較例1】市販のFePO₄・nH₂O試薬を90℃の真空乾燥処理後、正極として用いた以外、実施例1と同様な構造のコイン型電池を組み立てた。しかし、実施例1及び比較例1のリチウム2次電池について、0.5mA/cm²の放電電流密度で4.5V>1Vの電圧規制下の充放電試験を行ったところ、その放電容量の充放電サイクル回数に伴う劣化挙動を図5に示す。両者の比較から単に市販試薬のFePO₄・nH₂Oを90℃で真空乾燥しただけでは結晶に含まれる水分が除去しきれず、良好なサイクル特性が得られない。FePO₄・nH₂Oの熱処理による無水化処理品がFePO₄の高電圧容量向上に効果的であることがわかる。

【0009】【実施例2】熱処理温度による結晶系の影響を調べるため、実施例1と同じコイン型電池を用いて、FePO₄・nH₂O熱処理条件を600℃, 24時間に変えた以外は実施例1と同条件でその充放電特性を測定した。この熱処理条件で得られる六方晶FePO₄の充放電曲線を図6に示す。高温熱処理により結晶化 *

*しても、2サイクル目以降の充放電曲線は実施例1の非晶質熱処理品と類似しており、電池特性上の優劣はほとんど見られない。

【0010】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、可逆容量の大きな小型高エネルギー密度のリチウム電池を極めて低コストで構成することができ、本発明電池はコイン型電池など種々の分野に利用できるという利点を有する。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例であるFePO₄・nH₂Oの熱重量分析及び示差熱分析特性図を示す。

【図2】本発明の一実施例であるFePO₄・nH₂Oの各熱処理温度でのX線回折特性図を示す。

【図3】本発明の一実施例におけるコイン電池の構成例を示す断面図である。

【図4】本発明の一実施例であるFePO₄熱処理品の0.5mA/cm²充放電電流時の4.5V>1V電圧規制充放電曲線を示す特性図である。

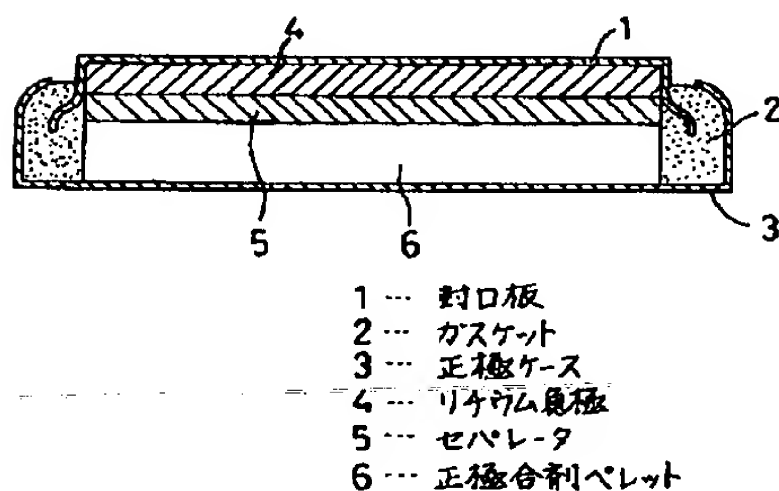
20 【図5】本発明の一実施例であるFePO₄熱処理品(本発明)及び未処理品(従来品)の0.5mA/cm²充放電電流時の放電容量の充放電サイクル回数に伴う劣化挙動を示す特性図である。

【図6】本発明の一実施例である無水FePO₄結晶の0.5mA/cm²放電電流時の4.5V>1V規制充放電曲線を示す特性図である。

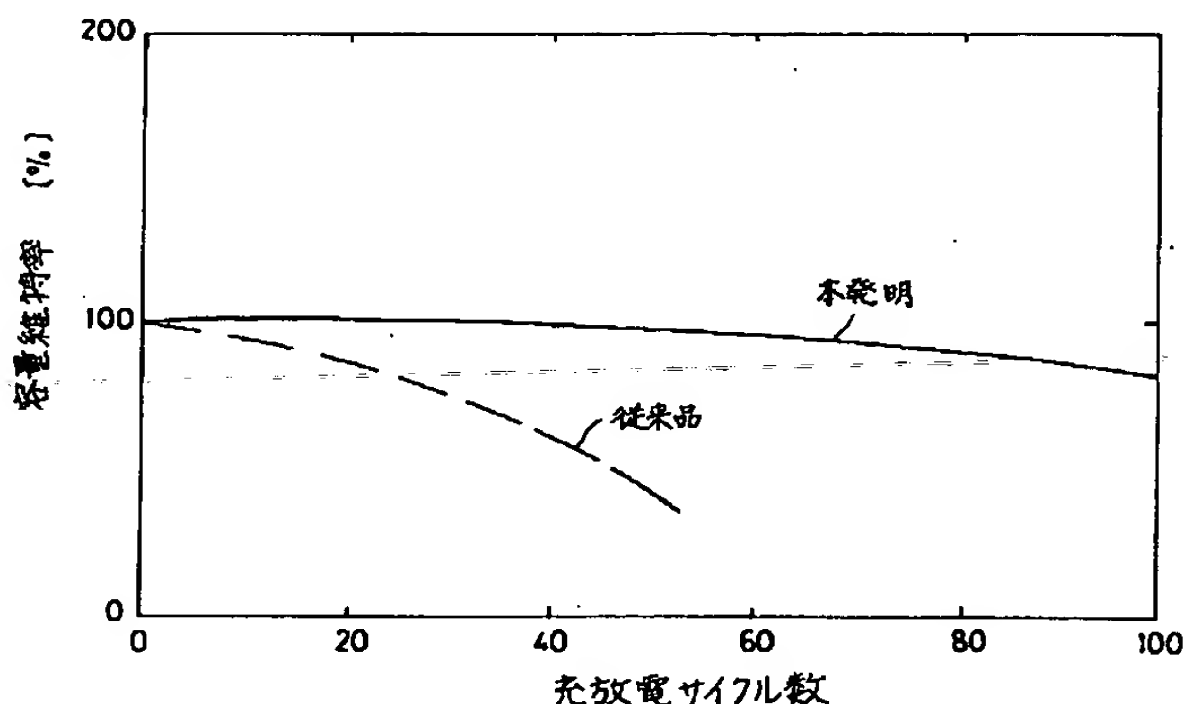
【符号の説明】

- 1 ステンレス製封口板
- 2 ポリプロピレン製ガスケット
- 3 ステンレス製正極ケース
- 4 リチウム負極
- 5 ポリプロピレン製セパレータ
- 6 正極合剤ペレット

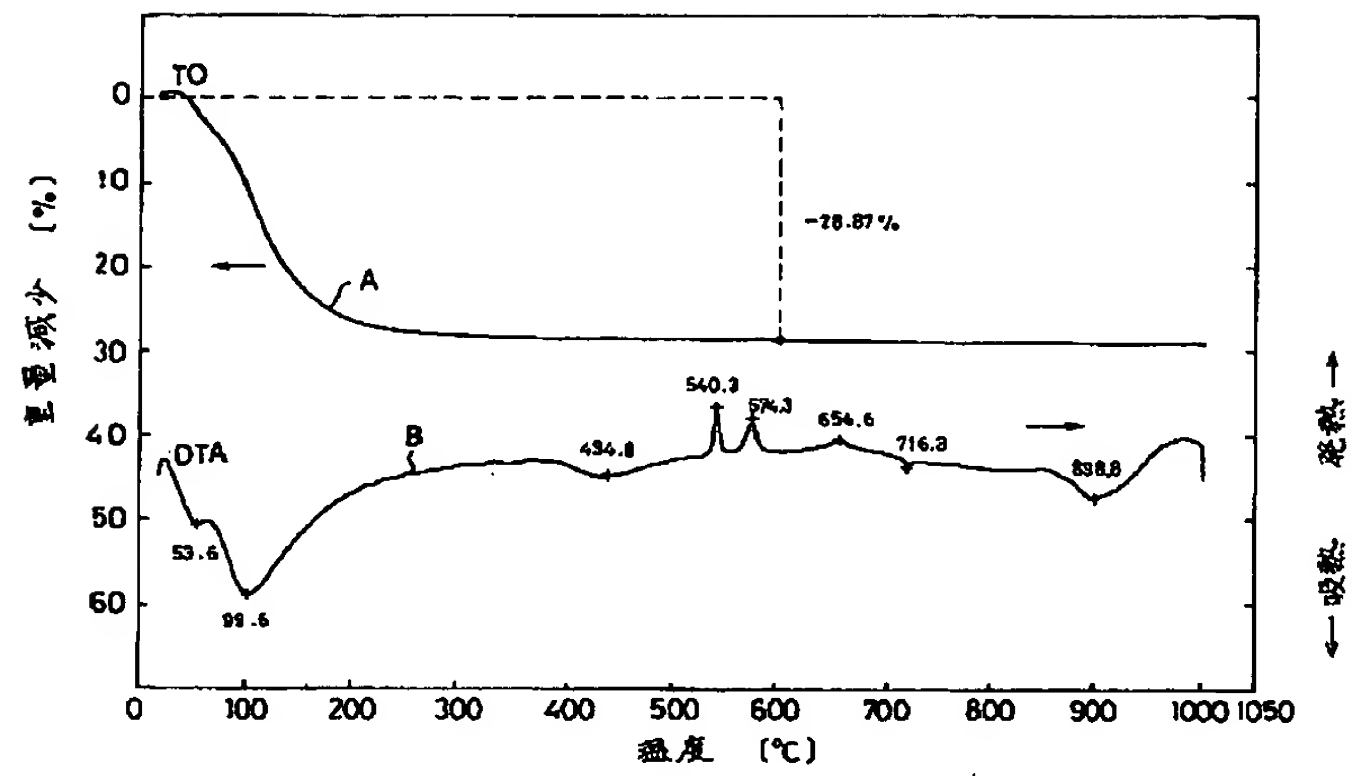
【図3】



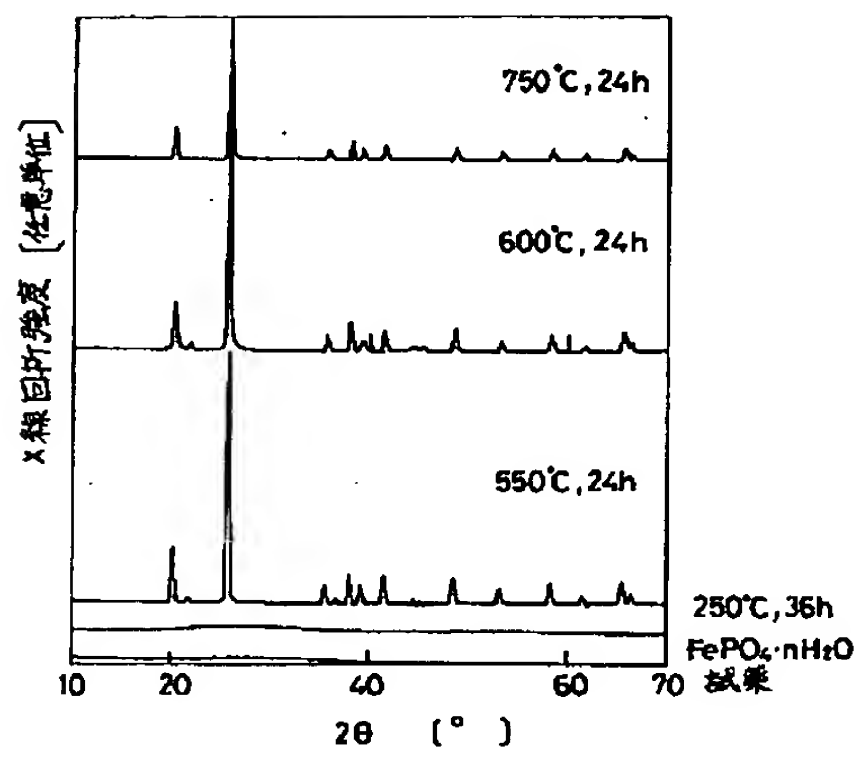
【図5】



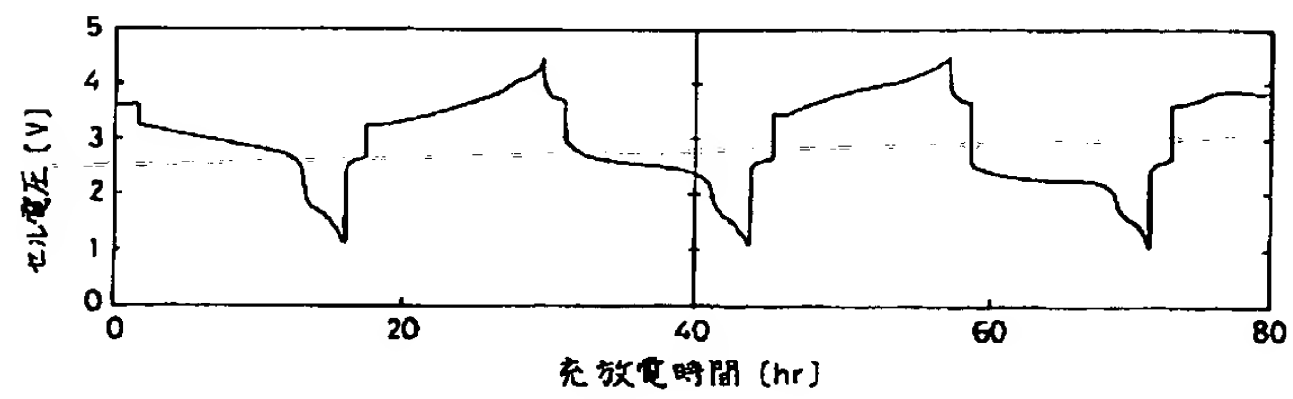
【図1】



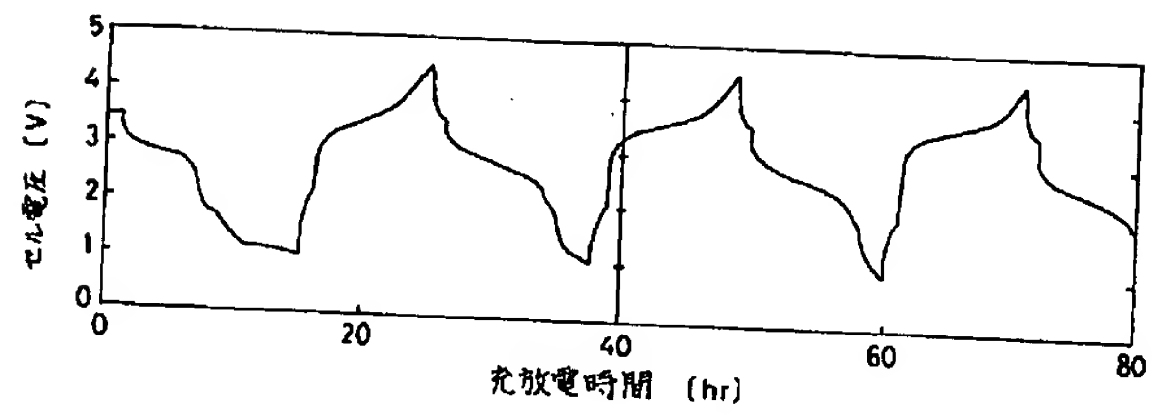
【図2】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 柴田 昌司
東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 市村 雅弘
東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内